

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3月17日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-072445

[ST. 10/C]:

[JP2003-072445]

出 願 Applicant(s):

ソニー株式会社



2003年12月16日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290385202

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 八田 一人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 遠藤 貴弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 福嶋 弦

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に収容された電池であって、

前記外装部材は、金属層と、この金属層の前記電池素子側に接着剤層を介して設けられた樹脂層とを有し、かつ、前記接着剤層は、厚み 25μ m での水分透過率が 40%、90% R H において 800 g / m 2 · d a y 以下であり、厚みが 10μ m 以下であることを特徴とする電池。

【請求項2】 前記接着剤層は、アクリル系接着剤を含むことを特徴とする 請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記樹脂層は、変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】 前記樹脂層は、カルボニル基を含む変性ポリプロピレンおよび変性ポリエチレンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項3記載の電池。

【請求項5】 前記樹脂層の厚みは、50μm以下であることを特徴とする 請求項1記載の電池。

【請求項6】 前記電解質は、ゲル状電解質または固体電解質を含むことを 特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 前記負極は、リチウム (Li) を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項8】 前記負極は、炭素材料を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項9】 前記正極は、リチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項10】 前記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項11】 正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム



状の外装部材の内部に収容された電池であって、

前記外装部材は、金属層と、この金属層の前記電池素子側に設けられた厚み 5 0 μ m以下の熱可塑性層とを有することを特徴とする電池。

【請求項12】 前記熱可塑性層は、変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項13】 前記熱可塑性層は、カルボニル基を含む変性ポリプロピレンおよび変性ポリエチレンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項12記載の電池。

【請求項14】 前記電解質は、ゲル状電解質または固体電解質を含むことを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項15】 前記負極は、リチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項15記載の電池。

【請求項16】 前記負極は、炭素材料を含むことを特徴とする請求項15 記載の電池。

【請求項17】 前記正極は、リチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含むことを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項18】 前記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含むことを特徴とする請求項17記載の電池。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に収容された電池に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、携帯電話あるいはノートブック型パーソナルコンピュータなどの電子機器において、コードレス化およびポータブル化が進み、薄型、小型、軽量のものが次々と開発されている。また、最近では、電子機器の多様化によって電力使用量が増加しているので、電子機器のエネルギー源である電池、特に二次電池の高



容量化に対する要求が高まっている。

[0003]

従来から使用されてきた二次電池としては、鉛畜電池あるいはニッケルカドミウム電池などがあり、新たな二次電池としてはニッケル水素電池やリチウムイオン電池が実用化されている。しかし、これらの二次電池は電解質として液体を使用しているため、電池からの液漏れの問題がある。

[0004]

そこで、このような問題を解決すべく開発されたのが、高分子化合物を電解液によって膨潤させた、あるいは、電解液を高分子化合物により保持させたゲル状電解質を使用したポリマーリチウムイオン二次電池である。このポリマーリチウムイオン二次電池には、外装部材としてラミネートフィルムを用い、電池素子を外装部材に挟み込んで外装部材の外縁部同士を熱融着により密着させて封入したものがある(例えば、特許文献1参照。)。この二次電池によれば、一層の小型化、軽量化および薄型化を図ることができ、エネルギー密度を向上させることができる。

[0005]

【特許文献1】

特開平3-62447号公報

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ラミネートフィルムは従来の金属容器(電池缶)と比較して水 分が浸入し易いので、この電池では、水分の分解によるリチウムイオンの消費や 、分解ガスあるいはフッ酸等の発生が起こり、電池の容量劣化が大きくなり易い という問題があった。

[0007]

水分の浸入を低く抑えるためには、熱融着部の奥行き(シール幅)をある程度 確保することが有効であり、例えば携帯電話に搭載されるようなサイズの電池に おいてはシール幅は通常5mm程度とされている。しかし、これでは電池として のエネルギー密度を更に向上させることは難しい。そこで、熱融着部を折り畳む

などの工夫もなされているが、正極端子や負極端子が導出される部分の熱融着部 についてはこの工夫は適用しにくい。

[0008]

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、シール幅を狭くしても水分の浸入を防止することができる電池を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に収容されたものであって、外装部材は、金属層と、この金属層の電池素子側に接着剤層を介して設けられた樹脂層とを有し、かつ、接着剤層は、厚み25 μ mでの水分透過率が40 $\mathbb C$ 、90% R H において800 g $\mathbb C$ m d a y 以下であり、厚みが10 μ m 以下のものである。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

本発明による第2の電池は、正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に収容されたものであって、外装部材は、金属層と、この金属層の電池素子側に設けられた厚み 50μ m以下の熱可塑性層とを有するものである。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明による第1および第2の電池では、シール幅を狭くしても、電池内部への水分の浸入が防止される。

[0012]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

[0013]

「第1の実施の形態」

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池を分解して表すものである。この二次電池は、電池素子10を、2つに折り曲げたフィルム状の外装部材20の内部に収容したものである。外装部材20は、外縁部に設けられたシール部20Aにより封じられている。シール部20Aのシール幅Wは1mm以上5mm

5/

以下であることが好ましく、1mm以上3mm未満であればより好ましい。シール幅Wが狭すぎると外装部材20を確実に封じることが難しく、広すぎると電池の体積および重さが大きくなり、電池のエネルギー密度が低下してしまうからである。

[0014]

図2は、図1に示した外装部材20の断面構成を表すものである。この外装部材20は、金属層21と、金属層21の電池素子10側に接着剤層22を介して設けられた樹脂層23と、金属層21の樹脂層23と反対側に接着剤層24を介して設けられた樹脂層25とを備えたラミネートフィルムにより構成されている。金属層21は、例えば、アルミニウムにより構成されている。

[0015]

接着剤層 2 2 は、金属層 2 1 と樹脂層 2 3 とを貼り合わせるためのものであり、接着剤を含んで構成されている。なお、接着剤とは、塗布したのち水や溶剤の蒸発によって固化するものを意味する。接着剤としては、アクリル系接着剤が水分透過率が低いので好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

[0017]

樹脂層23は、外装部材20の外縁部を接着させて外装部材20を密閉するた

13

めのものであり、例えば、熱融着性を有する材料を含んで構成されている。熱融着性を有する材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。中でも、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどの変性ポリオレフィン系樹脂を使用すれば、後述の樹脂片30が不要となるので好ましい。なお、変性ポリエチレンとしては、例えばマレイン酸変性ポリエチレンなどのカルボニル基を有するものがあり、変性ポリプロピレンとしては、例えばマレイン酸変性ポリプロピレンなどのカルボニル基を有するものがある。熱融着性を有する材料にはいずれか1種を用いてもよいが、2種以上を用いてもよい。樹脂層23の厚みは、50μm以下であることが好ましく、3μm以上であればより好ましい。50μmよりも厚くすると電池内部に水分が多く浸入する虞があり、3μmよりも薄くすると熱融着性が低下するからである。

[0018]

接着剤層24は、金属層21と樹脂層25とを貼り合わせるためのものであり、接着剤層22と同様に、接着剤を含んで構成されている。接着剤層24の接着剤としては、アクリル系接着剤,ポエステル系接着剤あるいはポリウレタン系接着剤が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい

$[0\ 0\ 1\ 9]$

図3は、図1に示した電池素子10のIII-III線に沿った断面構造を表すものである。電池素子10は、正極11と負極12とをセパレータ13および電解質層14を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ15により保護されている。正極11には例えばアルミニウムよりなる正極端子16が接続されており、負極12には例えばニッケルよりなる負極端子17が接続されている。正極端子16および負極端子17は、それぞれ、外装部材20の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている(図1参照)。

$[0\ 0\ 2\ 0]$

正極11は、例えば、正極集電体11Aと、正極集電体11Aの両面あるいは 片面に設けられた正極合剤層11Bとを有している。正極集電体11Aは、例え ば、アルミニウム,ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。正極合剤層11Bは、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料(以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料という。)を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電剤およびビニリデンフルオライ

[0021]

ドなどの結着剤を含んでいてもよい。

リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料としては、例えば、金属酸化物,金属硫化物あるいは特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか1種または2種以上が選択される。

[0022]

金属酸化物としては、 Li_xMO_2 を主体とするリチウムと遷移金属との複合酸化物あるいは V_2O_5 が挙げられる。特に複合酸化物は電圧を高くすることができ、エネルギー密度を高くすることができるので好ましい。なお、上記組成式において、Mは1種類以上の遷移金属、特にコバルト(Co),ニッケルおよびマンガン(Mn)からなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。xの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \le x \le 1.10$ である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNiyCo_{1-y}O_2$ (式中、0 < y < 1である。)あるいはスピネル型構造を有する $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

[0023]

金属硫化物としては TiS_2 あるいは MoS_2 などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。また、この他にもリチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料としては $NbSe_2$ などを用いることができる。

[0024]

負極12は、正極11と同様に、例えば、負極集電体12Aと、負極集電体12Aの両面あるいは片面に設けられた負極合剤層12Bとを有している。負極集電体12Aは、例えば、銅,ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

8/

[0025]

負極合剤層12Bは、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料(以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料という。)のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じてビニリデンフルオライドなどの結着剤を含んでいてもよい。

[0026]

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、球状炭素あるいは活性炭などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

[0027]

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成 可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。な お、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と 1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶(共 融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがあ る。

[0028]

リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム(Mg),ホウ素(B),ヒ素(As),アルミニウム,ガリウム(Ga),インジウム(In),ケイ素(Si),ゲルマニウム(Ge),スズ(Sn),鉛(Pb),アンチモン(Sb),ビスマス(Bi),カドミウム(Cd),銀(Ag), 亜鉛(Zn),ハフニウム(Hf),ジルコニウム(Zr),イットリウム(Y),パラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)が挙げられ

る。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式Mas Mbt Liu 、あるいは化学式Map Mcq Mdr で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれs>0、t \geq 0、u \geq 0、p>0、q>0、r \geq 0 である。

[0029]

中でも、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

[0030]

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、LiAl,AlSb,CuMgSb,SiB₄,SiB $_6$,Mg $_2$ Si,Mg $_2$ Sn,Ni $_2$ Si,TiSi $_2$,MoSi $_2$,СоSi $_2$,NiSi $_2$,СаSi $_2$,СгЅi $_2$,Си $_5$ Si,FeSi $_2$,МпЅi $_2$,NbSi $_2$,ТаЅі $_2$,VSi $_2$,WSi $_2$,ZnSi $_2$,SiС,Si $_3$ N $_4$,Si $_2$ N $_2$ O,SiO $_y$ (0 < $_y$ ≤ 2),SnO $_y$ (0 < $_y$ ≤ 2),SnSiO $_3$,LiSiOあるいはLiSnOなどがある。

[0031]

セパレータ13は、正極11と負極12とを隔離し、両極の接触による電流の 短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ1 3は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチ レンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無 機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積 層した構造とされていてもよい。

[0032]

電解質層14は、ゲル状電解質または固体電解質を含んで構成されている。ゲル状電解質は、例えば、高分子化合物に、溶媒に電解質塩であるリチウム塩を溶解させた電解液を保持させたものである。高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリビニリデンフルオライドあるいはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

[0033]

高分子化合物としては、他にも、例えばポリアクリロニトリルおよびポリアクリロニトリルの共重合体を用いることができ、その共重合体モノマー、例えばビニル系モノマーとしては酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水素化メチルアクリレート、水素化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデンあるいは塩化ビニリデンなどが挙げられる。また他にも、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメタアクリレート樹脂あるいはアクリロニトリルアクリレート樹脂などを用いてもよい。

[0034]

溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどが挙げられ、これらのいずれか1種または

2種以上を混合して用いてもよい。

[0035]

リチウム塩としては、例えば、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、ヨウ化リチウム(LiI)、塩素酸リチウム(LiCl〇 $_3$)、過塩素酸リチウム(LiClО $_4$)、臭素酸リチウム(LiBrО $_3$)、ヨウ素酸リチウム(LiIО $_3$)、硝酸リチウム(LiNО $_3$)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF $_4$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF $_6$)、酢酸リチウム(СН $_3$ СООLi)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム((CF $_3$ SO $_2$) $_3$ NLi)、ベキサフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム((C $_2$ F $_5$ SO $_2$) $_3$ NLi)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム(LiAsF $_6$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF $_3$ SO $_3$)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム(LiC(SO $_2$ CF $_3$) $_3$)、テトラクロロアルミン酸リチウム(LiAICI $_4$)、ヘキサフルオロケイ酸リチウム(LiSiF $_6$)が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。中でも、酸化安定性の点からはLiPF $_6$ またはLiBF $_4$ を用いることが好ましい。

[0036]

ゲル状電解質におけるこれらリチウム塩の含有量は、電解液において 0.1m o 1/1 ~ 3.0m o 1/1 の範囲内であることが好ましく、 0.5m o 1/1 ~ 2.0m o 1/1 であればより好ましい。

[0037]

固体電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、または、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶よりなる無機固体電解質を用いることができる。なお、固体電解質を用いる場合には、セパレータ13を除去してもよい。高分子固体電解質の高分子化合物としては、例えば、シリコンゲル,アクリルゲル,アクリロニトリルゲル,ポリフォスファゼン変成ポリマー,ポリエチレンオキサイド,ポリプロピレンオキサイド、あるいはこれらの複合ポリマー、架橋ポリマーまたは変成ポリマーが挙げられる。また、この他にも、ポリビニリデンフルオロライド、ビニリデンフルオ

ロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ビニリデンフルオロライドとテトラフルオロエチレンとの共重合体、ビニリデンフルオロライドとトリフルオロエチレンとの共重合体などを用いてもよい。

[0038]

この二次電池では、また、図1に示したように、外装部材20と電池素子10 の正極端子16および負極端子17との間に、外気の浸入を防止するための樹脂片30が挿入されている。樹脂片30は、正極端子16および負極端子17のバリなどによるショートを回避すると共に、正極端子16および負極端子17と外装部材20との密着性を向上させるためのものであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

[0039]

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

[0040]

まず、金属層21の片面に接着剤層24を介して樹脂層25を貼り合わせたのち、金属層21のもう一方の片面に接着剤層22を介して樹脂層23を貼り合わせることにより矩形状の外装部材20を作製する。

[0041]

また、例えば、正極活物質と導電剤と結着剤とを混合し、それにN-メチルー2-ピロリドンなどの分散媒を添加して正極合剤スラリーを作製したのち、この正極合剤スラリーを正極集電体11Aの両面あるいは片面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層11Bを形成し、正極11を作製する。

[0042]

更に、負極活物質と結着剤とを混合し、それにN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒を添加して負極合剤スラリーを作製したのち、この負極合剤スラリーを負極集電体12Aの両面あるいは片面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層12Bを形成し、負極12を作製する。

[0043]

次いで、例えば、正極11および負極12のそれぞれに電解質層14を形成する。そののち、正極集電体11Aに正極端子16を溶接により取り付けると共に、負極集電体12Aに負極端子17を溶接により取り付ける。

[0044]

次いで、電解質層14を形成した正極11と負極12とをセパレータ13を介して積層して巻回したのち、最外周部に保護テープ15を接着して電池素子10を形成する

[0045]

最後に、例えば、外装部材20を2つに折り曲げて、電池素子10をその外装部材20に挟み込み、外装部材20の外縁部同士を熱融着により密着させて封入する。その際、正極端子16および負極端子17と外装部材20との間には樹脂片30を挿入する。これにより、図1に示した二次電池が完成する。

[0046]

このように本実施の形態では、接着剤層 22の厚み 25μ mでの水分透過率を 40%、90% R H において 800 g / m 2 · d a y以下とし、厚みを 10μ m 以下とするようにしたので、シール幅Wを、例えば 5 m m 以下更には 3 m m 未満と狭くしても、電池内部への水分の浸入を防止することができる。よって、単位 体積当たりのエネルギー密度を向上させることができると共に、水分の分解を抑制してリチウムイオンの消費による容量劣化や分解ガスの発生を防止することができる。

[0047]

[第2の実施の形態]

図4は、本発明の第2の実施の形態に係る二次電池の外装部材の断面構成を表すものである。本実施の形態に係る二次電池は、外装部材20に代えて外装部材40を備えたことを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成を有している。よって、ここでは第1の実施の形態と同一の構成要素には同一の符号を付し、同一部分についての説明は適宜省略する。

[0048]

外装部材40は、接着剤層22に代えて熱可塑性層42を備えたことを除き、

他は外装部材20と同様の構成を有している。熱可塑性層42は、接着剤層22と同様に、金属層21と樹脂層23とを貼り合わせるためのものであり、熱可塑性樹脂により構成されている。熱可塑性樹脂としては、例えば、変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。変性ポリオレフィン系樹脂としては、マレイン酸変性ポリエチレンなどのカルボニル基を有する変性ポリエチレンまたはマレイン酸変性ポリプロピレンなどのカルボニル基を有する変性ポリプロピレンが好ましい。これらカルボニル基を有する変性ポリオレフィンは、熱工程を経ることにより金属層21および樹脂層23,25のそれぞれに対して熱融着し、接着剤層22と同様の機能を果たすからである。熱可塑性樹脂にはいずれか1種を用いてもよいが、2種以上を用いてもよい。なお、熱可塑性層42は、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。

[0049]

この熱可塑性層 42の厚みは、 50μ m以下であることが好ましい。電池内への水分の浸入を防止することができるからである。また、 3μ m以上とすればより好ましい。 3μ m未満では、金属層 21 と樹脂層 23 との接着性が低下してしまうからである。

[0050]

この熱可塑性層 4 2 は、例えば、共押し出し成形により樹脂層 2 3 と一体として形成してもよいし、あるいは、金属層 2 1 と樹脂層 2 3 とを貼り合わせる際に、これらの間に溶融した熱可塑性樹脂を流し込んだのち冷却することにより形成してもよい。

[0051]

なお、本実施の形態では、樹脂層23を備えていなくてもよい。その場合、熱可塑性層42は、外装部材40の外縁部を接着させることにより外装部材40を 密閉する樹脂層23と同様の機能を果たす。

[0052]

このように本実施の形態では、厚み 5 0 μ m以下の熱可塑性層 4 2 を有するようにしたので、第 1 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

[0053]

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

[0054]

(実施例1-1~1-12)

第1の実施の形態において説明した二次電池を作製した。最初に、70mm×70mmの外装部材20を次のようにして作製した。まず、厚み40 μ mのアルミニウム箔の片面にナイロンをポリウレタン系接着剤にて貼り合わせたのち、もう一方の面にアクリル系接着剤を1 μ mの厚みで塗布し、熱融着可能な厚み30 μ mのポリプロピレンフィルムを貼り合わせた。すなわち、アルミニウムよりなる金属層21と、この金属層21にアクリル系接着剤よりなる接着剤層22を介して設けられた、ポリプロピレンよりなる樹脂層23と、金属層21の樹脂層23と反対側に接着剤層24を介して設けられたナイロンよりなる樹脂層25とを有する外装部材20を形成した。その際、接着剤層22の40℃、90%RHにおける厚み25 μ mでの水分透過率、および接着剤層22の厚みを実施例1-1~1-12で表1に示したように変化させた。そののち、外装部材20を、樹脂層25側が凸状となるように深絞り成型し、34 μ m×56 μ mの電池素子10を収容することができるようにした。

[0055]

【表1】

	接着剤層			シール幅		保存後		体積 エネルキ・ー
	材料	水分 透過率 (g/m²•day)	厚み (μm)	(mm)		容量 維持率 (%)	保存後がス発生	本がなる 密度 (Wh/l)
実施例 1-1	アクリル系接着剤	500	1	1	404	95	無	350
実施例 1-2	アクリル系接着剤	400	1	1	323	96	無	350
実施例 1-3	アクリル系接着剤	300	1	1	243	96	無	350
実施例 1-4	アクリル系接着剤	800	1	2	323	96	無	320
実施例 1-5	アクリル系接着剤	600	1	2	243	96	無	320
実施例 1-6	アクリル系接着剤	500	1	2	202	96	無	320
実施例 1-7	アクリル系接着剤	500	1	3	135	96	無	294
実施例 1-8	アクリル系接着剤	500	1	5	81	97	無	250
実施例 1-9	アクリル系接着剤	500	1	8	51	97	無	201
実施例 1-10	アクリル系接着剤	300	3	5	146	97	無	250
実施例 1-11	アクリル系接着剤	300	5	5	243	96	無	250
実施例 1-12	アクリル系接着剤	300	10	5	485	95	無	250
比較例 1-1	アクリル系接着剤	500	15	1	6064	40	有	350
比較例 1-2	アクリル系混合接着剤	1000	1	1	809	63	有	350
比較例 1-3	ポリウレタン系接着剤	3000	1	1	2426	61	有	350
比較例 1-4	ポリエステル系接着剤	5000	1	1	4043	69	有	350
比較例 1-5	ポリエステル系接着剤	5000	1	10	404	95	無	176

[0056]

また、正極11を次のようにして作製した。まず、炭酸リチウム(Li_2 CO3)と炭酸コバルト($CoCO_3$)とを0.5:1のモル比で混合し、空気中において900℃で5時間焼成して正極活物質としてコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)を作製した。次に、得られたコバルト酸リチウム91質量部と、導電剤である黒鉛6質量部と、結着剤であるビニリデンフルオロライド10質量部とを混合して正極合剤を調製したのち、正極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピ

ロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。次いで、正極合剤スラリーを厚み20μmの帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体11Aの片面に均一に 塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成形して正極合剤層11Bを形成した。そののち、50mm×300mmに切り出した。

[0057]

また、負極12を次のようにして作製した。まず、粉砕した負極活物質である 黒鉛粉末90質量部と、結着剤であるビニリデンフルオロライド10質量部とを 混合して負極合剤を調製したのち、負極合剤をN-メチルー2-ピロリドンに分 散させて負極合剤スラリーを作製した。次いで、負極合剤スラリーを厚み10 μ mの帯状銅箔よりなる負極集電体12Aの片面に均一に塗布して乾燥させたのち 、ロールプレス機で圧縮成形して負極合剤層12Bを形成した。そののち、52 $mm \times 320 mm$ に切り出した。

[0058]

正極 11 および負極 12 を作製したのち、炭酸エチレン 42. 5 質量部と炭酸プロピレン 42. 5 質量部とLiPF6 15 質量部とからなる電解液 30 質量部に、重量平均分子量 60 万のビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 10 質量部と炭酸ジエチル 60 質量部とを混合して溶解させ、ゾル状電解質を作製した。次いで、このゾル状電解質を正極 11 および負極 12 のそれぞれに均一に塗布して含浸させたのち、常温で 8 時間放置して炭酸ジエチルを揮発させ電解質層 14 を形成した。

[0059]

次いで、正極11に正極端子16を取り付けると共に、負極12に負極端子17を取り付けた。そののち、電解質層14が形成された正極11と負極12とを積層して巻回することにより2.7Whの容量を持つ電池素子10を形成した。

[0060]

最後に、電池素子10を外装部材20の間に挟み外装部材20のシール部20 Aを200で5秒間熱融着することにより密閉したのち、外装部材20の熱融着しなかった外縁部を切断した。その際、シール部20 Aのシール幅Wを実施例 $1-1\sim1-1$ 2で表1に示したように変化させた。なお、正極端子16および

負極端子17と外装部材20との間には樹脂片30を挿入した。以上の工程により二次電池を得た。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

得られた実施例 $1-1\sim1-12$ の二次電池について、体積エネルギー密度を求めた。その結果を表1に示す。また、温度40 $\mathbb C$ 、湿度55 %の環境下において1年間保存し、保存の前後において放電容量を測定し、容量維持率として、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の比率を算出すると共に、保存後の電池内への水分の浸入量およびガス発生の有無を調べた。その結果も表1に示す。なお、電池内への水分の浸入量は、電池素子10の代わりに炭酸プロピレン2 gを外装部材20に封入したものを用いて、カールフィッシャー法により測定した

[0062]

また、実施例 $1-1\sim1-1$ 2に対する比較例 $1-1\sim1-5$ として、電池素子側の接着剤層の構成材料,接着剤層の40 $\mathbb C$ 、90 % R H における厚み 25μ mでの水分透過率および厚みとシール幅とを表1に示したように変えたことを除き、他は実施例 $1-1\sim1-1$ 2と同様にして二次電池を作製した。比較例 $1-1\sim1-5$ の二次電池についても、実施例 $1-1\sim1-1$ 2と同様にして、体積エネルギー密度を求めると共に、温度40 $\mathbb C$ 、湿度55 %の環境下において1年間保存し、保存後の水分量、容量維持率およびガス発生の有無を調べた。表1にその結果を合わせて示す。

[0063]

表1から分かるように、接着剤層22の水分透過率および厚みを小さくすると電池内への水分浸入量が低下し、それに伴い容量維持率も低下する傾向が見られ、水分透過率が800g/m²・day以下でかつ厚みが10μm以下の接着剤層22を有する実施例1-1~1-12では、シール幅Wを10mm未満としても、電池内への水分浸入量が500μg未満と少なく、容量維持率も95%以上とすることができた。また、ガスも発生しなかった。これに対して、水分透過率が800g/m²・dayよりも高い、または厚みが10μmよりも厚い接着剤層22を有する比較例1-1~1-5では、接着剤層22の厚みを10μm以下

とすると、電池内への水分浸入量が 500μ g以上と多くなり、容量維持率 670 0%以下と低くなり、更にガスも発生した。

[0064]

すなわち、接着剤層 220水分透過率を800 g/m 2 ・ day以下とし、厚みを 10μ m以下とすれば、シール幅Wを狭くしても、水分の浸入を防止することができ、体積エネルギー密度を向上させることができると共に、容量劣化およびガスの発生を防止することができることが分かった。

[0065]

(実施例2-1~2-20)

実施例 $2-1\sim 2-20$ および比較例 2-1 , 2-2 として、第2の実施の形態において説明した二次電池を作製した。その際、接着剤層 2 2 に代えて、マレイン酸変性ポリプロピレンまたはマレイン酸変性ポリエチレンよりなる熱可塑性層 4 2 を形成すると共に、熱可塑性層 4 2 の 4 0 $\mathbb C$ 、 9 0 % R H における厚み 2 5 μ m での水分透過率および厚みとシール幅Wとを表 2 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。実施例 $2-1\sim 2-2$ 0 および比較例 2-1 , 2-2 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、体積エネルギー密度を求めると共に、温度 4 0 $\mathbb C$ 、湿度 5 5 %の環境下において 1 年間保存し、保存後の水分量、容量維持率およびガス発生の有無を調べた。その結果を表 2 に示す。

[0066]

【表 2】

	熱可塑性層			シール幅		保存後	但去继	体積
	材料	水分 透過率 (g/m²·day)	厚み (μm)	ソール収益 (mm)	水分 浸入量 (μg)	容量 維持率 (%)	保存後がス発生	名度 (Wh/l)
実施例 2-1	変性ポリプロピレン	20	3	8	.6	98	無	201
実施例 2-2	変性ポリプロピレン	20	3	5	10	98	無	250
実施例 2-3	変性ポリプロピレン	20	3	3	16	98	無	294
実施例 2-4	変性ポリプロピレン	20	3	2	24	98	無	320
実施例 2-5	変性ポリプロピレン	20	3	1	49	98	無	350
実施例 2-6	変性ポリプロピレン	40	3	1	97	97	無	350
実施例 2-7	変性ポリプロピレン	60	3	1	146	97	無	350
実施例 2-8	変性ポリプロピレン	20	10	1	162	96	無	350
実施例 2-9	変性ポリプロピレン	20	30	2	243	96	無	320
実施例 2-10	変性ポリプロピレン	20	50	2	404	96	無	320
実施例 2-11	変性ポリエチレン	30	3	8	9	98	無	201
実施例 2-12	変性ポリエチレン	30	3	5	15	98	無	250
実施例 2-13	変性ポリエチレン	30	3	3	24	98	無	294
実施例 2~14	変性ポリエチレン	30	3	2	36	98	無	320
実施例 2-15	変性ポリエチレン	30	3	1	73	97	無	350
実施例 2-16	変性ポリエチレン	50	3	1	121	97	無	350
実施例 2-17	変性ポリエチレン	70	3	1	170	96	無	350
実施例 2-18	変性ポリエチレン	30	10	1	243	96	無	350
実施例 2-19	変性ポリエチレン	30	30	3	243	96	無	294
実施例 2-20	変性ポリエチレン	30	50	3	404	96	無	294
比較例 2-1	変性ポリプロピレン	20	60	1	970	62	有	350
比較例 2-2	変性ポリエチレン	30	60	1	1455	73	有	350

[0067]

表 2 から分かるように、厚みが 5 0 μ m以下の熱可塑性層 4 2 を有する実施例

 $2-1\sim2-20$ では、シール幅Wを10 mm未満としても、電池内への水分浸入量が 500μ g未満と少なく、容量維持率も95%以上とすることができた。また、ガスも発生しなかった。これに対して、厚みが 50μ mよりも厚い熱可塑性層 42 を有する比較例2-1, 2-2 では、熱可塑性層 42 の厚みを 1μ mとすると、電池内への水分浸入量が 500μ g以上と多くなり、容量維持率も75%以下と低くなり、更にガスも発生した。

[0068]

すなわち、厚みが 50μ m以下の熱可塑性層 42 を有するようにすれば、シール幅Wを狭くしても、水分の浸入を防止することができ、体積エネルギー密度を向上させることができると共に、容量劣化およびガスの発生を防止することができることが分かった。

[0069]

(実施例3-1,3-2)

実施例3-1, 3-2として、樹脂層23を形成しなかったことを除き、他は実施例2-9, 2-19とそれぞれ同様にして二次電池を作製した。実施例3-1, 3-2の二次電池についても、実施例1-1と同様にして、体積エネルギー密度を求めると共に、温度40 $\mathbb C$ 、湿度55%の環境下において1年間保存し、保存後の水分量、容量維持率およびガス発生の有無を調べた。その結果を表3に示す。

[0070]

【表3】

	熱可塑性層					保存後		体積
	材料	水分 透過率 (g/m²·day)	厚み (μm)	1	水分 浸入量 (μg)	容量 維持率 (%)	保存後がス発生	エネルキ'- 密度 (Wh/l)
実施例 3-1	変性ポリプロピレン	20	30	2	243	96	無	320
実施例 3-2	変性ポリエチレン	30	30	2	364	96	無	320

[0071]

表3から分かるように、樹脂層 23がない実施例 3-1, 3-2でも、シール幅Wを2mmとしても、電池内への水分浸入量を 500μ g未満とすることができると共に、容量維持率を95%以上とすることができた。すなわち、樹脂層 23を備えていなくても、厚み 50μ m以下の熱可塑性層 42を有するようにすれば、シール幅Wを狭くしても、水分の浸入を防止することができ、体積エネルギー密度を向上させることができると共に、容量劣化およびガスの発生を防止することができることが分かった。

[0072]

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、外装部材20を1枚のフィルムを折り曲げて形成するようにしたが、2枚の外装部材を貼り合わせて形成するようにしてもよい。

[0073]

また、上記実施の形態および実施例では、電極反応種としてリチウムを用いる場合を説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その場合、正極活物質、負極活物質および電解質塩は、その軽金属に応じて適宜選択される。他は上記実施の形態と同様に構成することができる

[0074]

更に、上記実施の形態および実施例では、本発明を二次電池に適用した場合に ついて説明したが、本発明は、一次電池にも適用することができる。

[0075]

【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載の電池、 または、請求項11ないし請求項18のいずれか1項に記載の電池によれば、接 着剤層の厚み 25μ mでの水分透過率を40%、90%R Hにおいて800g/m 2 ・day以下とし、厚みを 10μ m以下とするようにしたので、または、金属層の電池素子側に、厚み 50μ m以下の熱可塑性層を有するようにしたので、シール幅を、例えば5mm以下、更には3mm未満と狭くしても、電池内部への水分の浸入を防止することができる。よって、単位体積当たりのエネルギー密度を向上させることができると共に、水分の分解を抑制してリチウムイオンの消費による容量劣化や分解ガスの発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図2】

図1に示した外装部材の構成を表す断面図である。

【図3】

図1に示した電池素子のIII-III線に沿った構成を表す断面図である。

【図4】

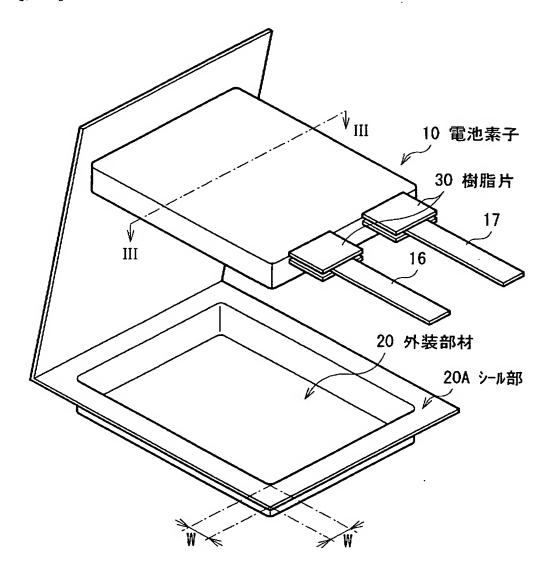
本発明の第2の実施の形態に係る外装部材の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

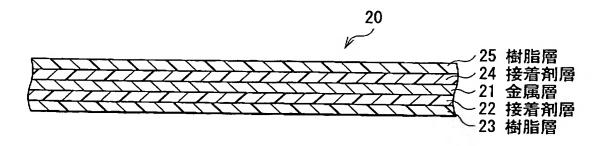
10…電池素子、11…正極、11A…正極集電体、11B…正極合剤層、12…負極、12A…負極集電体、12B…負極合剤層、13…セパレータ、14…電解質層、15…保護テープ、16…正極端子、17…負極端子、20,40…外装部材、20A…シール部、21…金属層、22,24…接着剤層、23,25…樹脂層、30…樹脂片、42…熱可塑性層、W…シール幅

【書類名】 図面

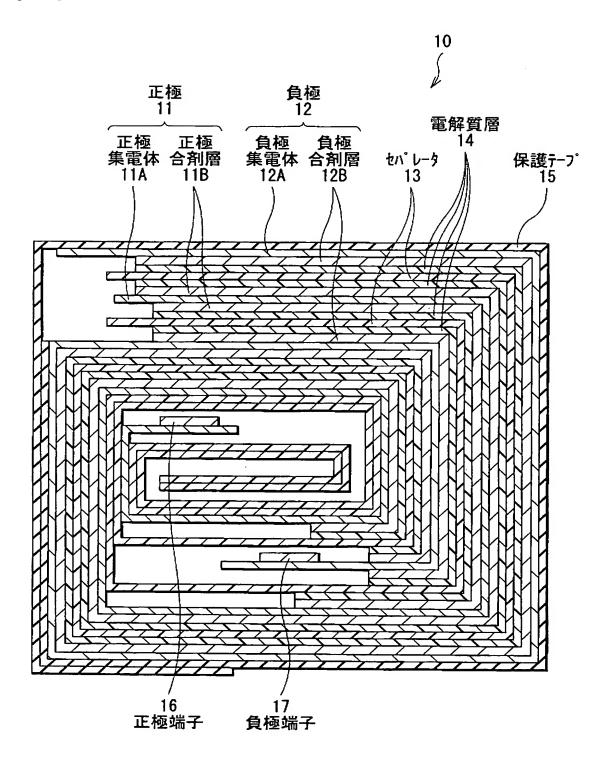
【図1】



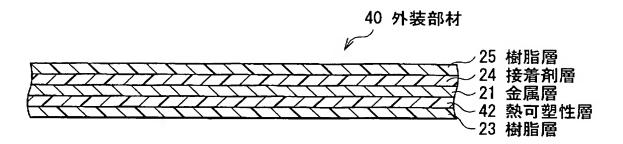
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 シール幅を狭くしても水分の浸入を防止することができる電池を提供する。

【解決手段】 正極および負極を備えた電池素子がフィルム状の外装部材 20 に 収容されている。外装部材 20 は、金属層 21 と、金属層 21 の電池素子側に接着剤層 22 を介して設けられた樹脂層 23 と、金属層 21 の樹脂層 23 と反対側に接着剤層 24 を介して設けられた樹脂層 25 とを備えている。接着剤層 22 は、厚み 25 μ mでの水分透過率が 40 \mathbb{C} 、90 % R H において 800 g / m 2 ・ day以下であり、厚みが 10 μ m以下である。これによりシール幅を狭くしても電池内部への水分の浸入が防止される。

【選択図】

図 2

特願2003-072445

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月30日 新規登録

发更理田」 住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社